

強誘電体 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 薄膜のナノ組織・構造とドメイン配列に関する研究

著者	青柳 健大
号	56
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	工博第4641号
URL	http://hdl.handle.net/10097/61738

あおやぎ けんた

氏 名 青柳 健大

授 与 学 位 博士 (工学)

学 位 授 与 年 月 日 平成 24 年 3 月 27 日

学位授与の根拠法規 学位規則第 4 条第 1 項

研究科, 専攻の名称 東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 知能デバイス材料学専攻

学 位 論 文 題 目 強誘電体 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 薄膜のナノ組織・構造とドメイン配列に関する研究

指 導 教 員 東北大学教授 今野 豊彦

論 文 審 査 委 員 主査 東北大学教授 今野 豊彦 東北大学教授 後藤 孝

東北大学教授 進藤 大輔

論文内容要旨

【要旨】 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (以下, PZT) は正方晶と菱面体晶の境界である組成相境界 (以下, MPB) において巨大誘電・圧電特性を示す強誘電体である。その巨大圧電性は単斜晶の存在によると提案されているが, その存在根拠は明らかになっていない。したがって, 本研究ではこの MPB 組成 PZT の優れた特性をもたらす微細組織・構造を明らかにするため, MPB 組成 PZT 薄膜とそれを挟んだ各結晶系の薄膜を透過電子顕微鏡 (以下, TEM) により解析した。そして, 微細組織・ドメイン構造の膜厚依存性が各結晶系で異なり, さらに, MPB 組成においてインコメンシュレートな周期のナノドメインの存在を初めて明らかにした。そして, このインコメンシュレート相は MPB 組成においてのみ観察され, MPB における特異な物性に寄与している。

極めて優れた特性を示す Pb 系ペロブスカイト酸化物である PZT や $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ はいずれも MPB を有しており, その正方晶側端成分は PbTiO_3 である。MPB において特性が発散しており, これは分極構造の揺らぎが存在していることを示唆している。しかし, この揺らぎをもたらす組織・構造は未だに様々な議論がなされている。MPB のモデルとして, 1) 2 相共存, 2) どちらか 1 つの相が準安定な 2 相共存, 3) 熱揺らぎと組成むらに起因する 2 相共存, 4) 鏡映面内で分極方向が自由に回転可能な単斜晶相, 5) MPB は存在しない, などが提案されている [1-3]。従来の研究の問題点は, 多結晶焼結体を用いているため, 粒界や組成むらの影響が無視できないことにある。本来なら単結晶を用いるべきであるが, PZT の単結晶作製は非常に困難である。そこで格子定数がバルクに近い値を示す膜厚 $1\mu\text{m}$ 以上のエピタキシャル厚膜は単結晶に近い状態であると考えられるため, 本研究ではエピタキシャル厚膜に着目した。以下, 膜厚 $1\mu\text{m}$ 以上の膜を厚膜と称する。

本研究では, MPB 組成 PZT における特異な物性をもたらす微細組織・構造を明らかにするため, MPB の端成分として重要な正方晶 PbTiO_3 , 菱面体晶系 PZT, および MPB 組成 PZT の 3 つの結晶系のエピタキシャル薄膜と厚膜の微細組織・強誘電ドメイン配列を透過電子顕微鏡 (TEM) により解析した。

エピタキシャル厚膜は非常に脆いため従来の断面試料調整法では TEM 観察可能な試料を調整できない。そこで, FIB マイクロサンプリング法を工夫して, 任意の観察方位の TEM 試料を調整した。薄膜および厚膜は Pulsed-MOCVD 法により SrTiO_3 および $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ 基板上に 600°C で成膜した。また, 結晶方位

などは全て擬立方晶系で表示する。

以下に本研究で得られた結果をまとめる。図1が各結晶系における微細組織・ドメイン構造の膜厚依存性である。各結晶系において、膜厚依存性が大きく異なる。正方晶 PbTiO_3 では、膜厚の増加はドメインサイズの増大とドメイン配列の変化をもたらす。薄膜では PbTiO_3 の c 軸が基板の $[001]$ 方向に平行であるが、厚膜では c 軸が基板の4つの $[110]$ 方向に傾斜し、4つのバリエントを形成する。そして、図2において、正方晶の a 軸が基板に対して垂直な a ドメインが交差した $(\bar{1}10)$ 面を挟む2つの領域における c ドメインで c 軸が異なる方向に傾斜している。左側の暗いコントラストの c ドメインに対して右側の明るいコントラストの c ドメインが図の奥行き方向に約 2° 回転している。また、膜厚増加に伴い積層欠陥が形成され(図3)、この積層欠陥形成が薄膜の残留歪み緩和に寄与していることを明らかにした。

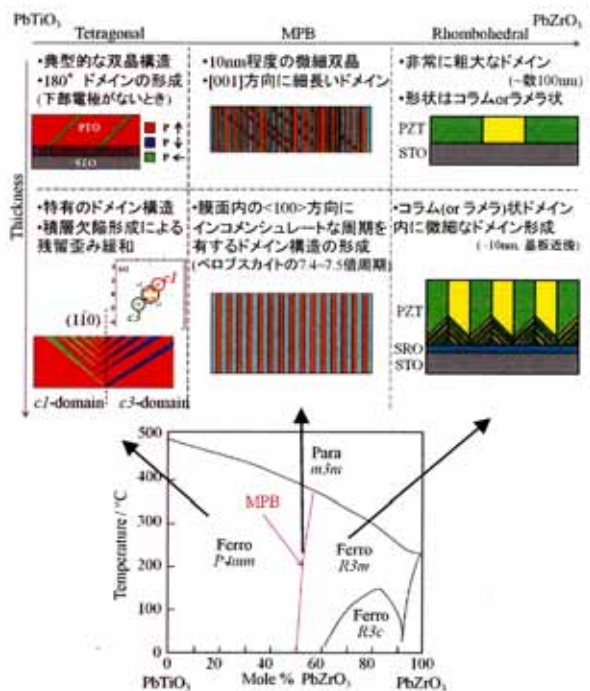


図1 PZT 膜の微細組織・ドメイン配列の膜厚依存性



図2 PbTiO_3 厚膜の組織

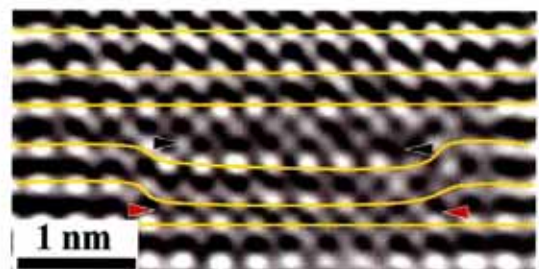


図3 PbTiO_3 厚膜の積層欠陥

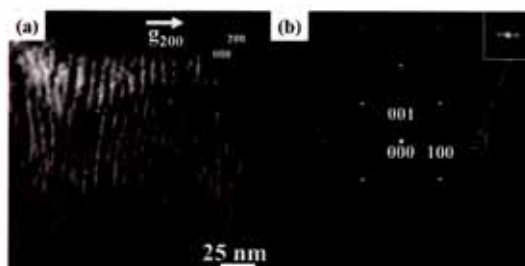


図4 MPB 近傍 PZT 厚膜の(a) 暗視野像と(b) SAED パターン。 $[010]$ 入射。



図5 MPB 近傍 PZT 厚膜におけるストライプ状ナノドメインの高分解能像。 $[010]$ 入射。

一方、菱面体晶系 PZT では、薄膜が粗大なコラムあるいはラメラ状のドメイン(数 100nm)を示すのに対し、厚膜では、基板近傍において粗大なドメイン内にナノドメイン($\sim 10\text{nm}$)が形成される。そして、MPB 組成 PZT では、薄膜、厚膜ともに 10nm 以下のナノドメインが形成されているのは同じであるが、膜厚増加に伴いインコメンシュレートな周期(単位胞の非整数倍周期)を有するストライプ状ナノドメイン(ドメインサイズ $\sim 3\text{nm}$)が形成される(図4)。このインコメンシュレートな周期を有するナノドメインが MPB 組成 PZT 厚

膜特有の組織であり、MPB における優れた特性に寄与していると予想される。このストライプ状ナノドメインを高分解能電子顕微鏡法により観察すると、その格子像に $[101]$ 方向の変位が観察された(図 5 の赤矢印)。この変位の現れる周期がストライプ状ナノドメインの周期と一致している。この格子像における変位の原因として、1) カチオンの変位、2) 格子の回転の 2 つが考えられる。また、菱面体晶系ナノ双晶超格子の回折パターンは単斜晶のそれと非常によく似ていることが知られている[4]。したがって、インコメンシュレートな周期を有する菱面体晶系ナノドメインが XRD パターンに観測される単斜晶の対称性の起源であり、単位胞の対称性は菱面体晶である(図 6)。

菱面体晶系と MPB 組成の PZT 膜の制限視野電子回折パターン(図 7)を比較すると、菱面体晶系で観察された $\langle 111 \rangle$ に垂直な散漫散乱のストリーク(図 6 の黄矢印)が MPB 組成では非常に弱くなっていた。このことは菱面体晶系では $\langle 111 \rangle$ 方向に強い相関が存在しており、MPB 組成でその相関が弱くなっていることを意味する。つまり、菱面体晶系では、その分極方向が $\langle 111 \rangle$ に平行な方向に局在しているのに対し、MPB 組成では分極方向が等方的になっていることを意味している。この結果は、単斜晶相が存在していると解釈することもできる。しかし、厚膜のインコメンシュレート相を含む組織を考慮すると、少なくとも Noheda ら[3]の提案している単斜晶でないことは確かである。

Glazer ら[2]は、正方晶と菱面体晶の組成域でも局所的には単斜晶の対称性を有しており、MPB は存在しないと指摘している。しかし、もし正方晶領域も菱面体晶領域も局所的にみた際に単斜晶の対称性を有しているのならば、各結晶系組成を有する薄膜における組織・ドメイン配列の膜厚依存性には顕著な差が見られないと考えられる。ところが、本研究の結果では、各結晶系薄膜における微細組織・ドメイン配列の膜厚依存性は顕著な差が現れている。したがって、実際に MPB なる境界は存在するといえる。

一方、この散漫散乱の存在は単斜晶の存在を仮定しなくても説明可能である。制限視野絞りで選択される領域に比べて MPB 組成 PZT 膜におけるドメインサイズは極めて小さいため、図 7 のデータには多数のドメインからの寄与がある。そのため、各々のドメインが特定の結晶方位(正方晶系では $\langle 001 \rangle$ 方向、菱面体晶系では $\langle 111 \rangle$ 方向)に分極していたとしても、制限視野絞りで選択した領域内の正味の分極方向は各々のドメイン内の分極方向とは異なる。そして、正方晶の分極方向と菱面体晶の分極方向を含む面は単斜晶の鏡映

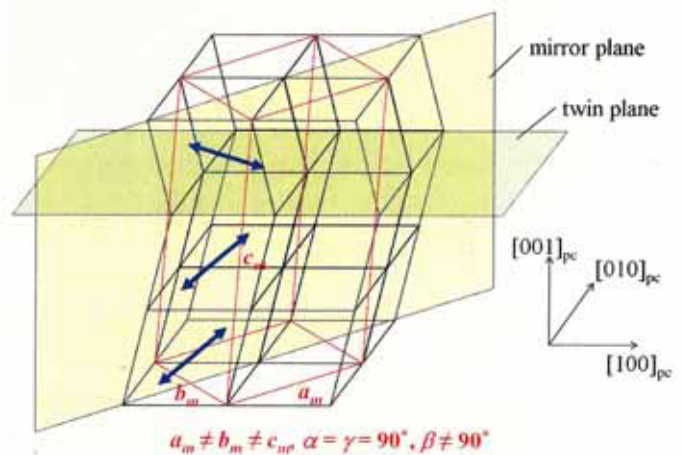


図 6 菱面体晶系ナノ双晶超格子構造と単斜晶の関係

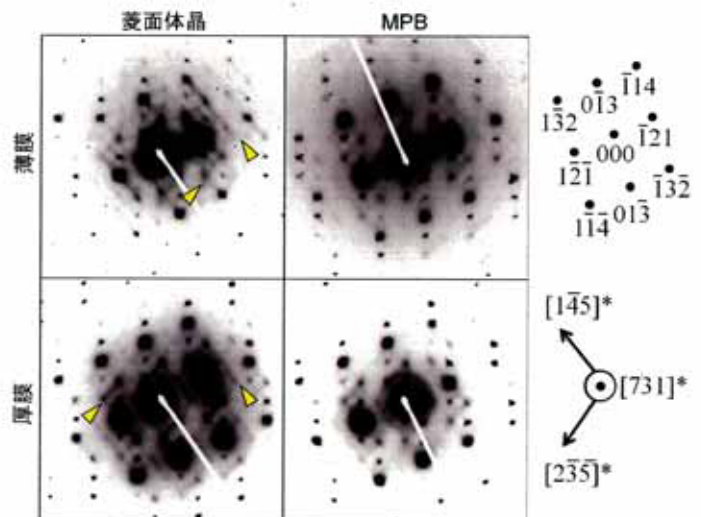


図 7 菱面体晶系および MPB 組成 PZT 膜の制限視野電子回折パターンとその模式図

面(110)に一致している。そのため、単斜晶の対称性が生じると考えられる。このモデルでは、電場を印加した際、その方向に容易に配向可能な分極の割合が菱面体晶系や正方晶系に比べて大きいと、MPB 組成における優れた誘電・圧電特性を説明できる。

しかし、PZT 膜の微細組織とその誘電・圧電特性を比較してみると、MPB において特徴的な組織は正方晶系のドメインではなく菱面体晶系のドメインである(図 8)。そのため、菱面体晶系ナノ双晶こそが MPB 特有の物性に寄与していると考えられる。菱面体晶系ナノ双晶超格子ではバリエーションの体積分率によって、その分極方向が決まる。そして、MPB 近傍 PZT 厚膜における菱面体晶系ナノ双晶超格子構造はインコメンシユレートな周期を有していた。このことは、分極方向が特定の方向に固定しておらず、揺らいでいることを意味している。したがって、MPB における臨界現象(誘電率・電気機械結合係数の発散)は菱面体晶系ナノ双晶超格子構造に起因していると考えられる。

以上の結果と考察をまとめる。

1. 正方晶系 PbTiO_3 厚膜において積層欠陥が形成され、これが薄膜の残留歪み緩和に寄与している。
2. 菱面体晶系 PZT 膜では、膜厚増加に伴いコラム状ドメイン内の基板近傍にナノドメインが形成される。
3. MPB 組成 PZT 厚膜においてのみインコメンシユレートな周期を有するナノドメインが観察され、MPB における特異な物性に寄与していると考えられる。
4. XRD パターンに観察される単斜晶の対称性の起源は菱面体晶系ナノ双晶超格子によるものだと考えられる。
5. 4 以外にも単斜晶の対称性の起源として、10nm 以下の正方晶系および菱面体晶系ナノドメインからの寄与が広い領域にわたって平均化されるというモデルも考えられる。
6. 4 と 5 のモデルはともに 10nm 以下のナノドメインが存在しているため、MPB 組成における優れた誘電・圧電特性を説明できる。
7. MPB なる境界が存在しないというモデルは妥当ではない。
8. MPB における臨界現象(誘電率・電気機械結合係数の発散)は菱面体晶系ナノ双晶超格子構造に起因しており、優れた特性を有するペロブスカイト型圧電材料開発する際には、この構造を制御することが重要である。

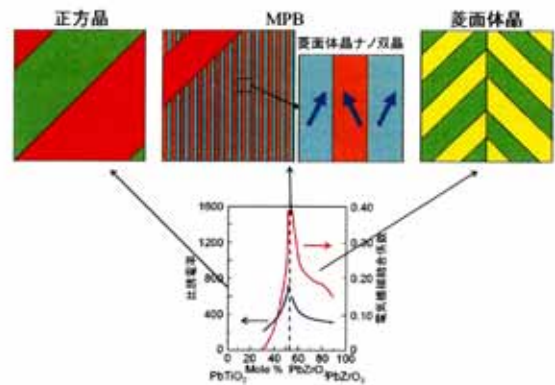


図 8 PZT 膜の微細組織と誘電・圧電特性

参考文献

- [1] B. Noheda, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci., **6**, 27 (2002). [2] A.M. Glazer *et al.*, Phys. Rev. B **70**, 184123 (2004).
[3] B. Noheda *et al.*, Appl. Phys. Lett., **74**, 2059 (1999). [4] Y.U. Wang, Phys. Rev. B **76**, 024108 (2007).

論文審査結果の要旨

$\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (以下, PZT)は正方晶と菱面体晶の境界である組成相境界(以下, MPB)において巨大誘電・圧電特性を示す強誘電体である。これはこの組成領域 ($\text{Zr}\approx 40\text{-}50\text{ at}\%$) において分極構造の揺らぎが存在していることを示唆しており、これまで構造的には単斜晶の存在によるなどの提案はされているが実験的には確認されておらず、応用面からも重要なこの特性の発現機構は不明である。またこの組成の両側に存在する正方晶や菱面体晶の分極に関する直接観察、特に薄膜状態における結晶構造と分極に関する研究はほとんどない。したがって、本研究では (i) まず正方晶および菱面体晶の分極構造を PZT 膜の組織と構造の観点から解明し、次に (ii) MPB 組成の PZT の微細組織と分極構造を明らかにすることにより巨大誘電・圧電特性発現の構造的な原因を究明することとした。本論文はこれらの研究成果をまとめたもので、全編 6 章からなる。

第 1 章は緒論であり、本研究の背景と目的を述べている。

第 2 章は実験方法についてまとめており、PZT 薄膜の成膜方法、電子顕微鏡試料の作製方法、透過電子顕微鏡による微細組織観察手段（暗視野法、高分解能法）について述べている。

第 3 章では正方晶系 PbTiO_3 薄膜の微細組織に関して述べている。特に本研究では中心対称性を有さない結晶に出現する回折強度の相違を利用した暗視野法を用いて、薄膜の成長過程における微細組織の変化とドメイン構造の膜厚依存性との関係を明らかにした。すなわち、 PbTiO_3 薄膜の厚さが増加するに伴って基板の[001]方向に平行であった c 軸が、4 つのバリエーションを形成すること、さらに、膜厚増加に伴い積層欠陥が形成され、この積層欠陥形成が薄膜の残留歪み緩和に寄与していることを明らかにした。

第 4 章では菱面体晶系 PZT 薄膜の微細組織に関して述べている。本研究では薄膜が粗大なコラムあるいはラメラ状のドメイン(数 100nm)を示すのに対して、厚膜では、基板近傍において粗大なドメイン内にナノドメイン($\sim 10\text{nm}$)が形成されることを明らかにした。

第 5 章では MPB 組成 PZT 薄膜の微細組織とドメイン構造に関して述べている。まず電顕観察により MPB 組成においてインコメンシュレートな周期を有するナノドメインが存在していることを初めて示し、構造的にこの領域は菱面体晶系ナノ双晶超格子構造から成っていることを明らかにした。すなわち、これまでの文献において報告されている XRD パターンに存在する単斜晶の対称性の起源は菱面体晶系ナノ双晶超格子によることを初めて実験的に証明した。この結果は、この双晶構造に伴って生じる分極不安定性が MPB における臨界現象(誘電率・電気機械結合係数の発散)をもたらすものであることを強く示唆するものである。

第 6 章は本論文を総括した結論である。

以上、本論文では応用上極めて重要な巨大誘電・圧電特性の起源が相境界におこるナノ双晶超格子等の特異な構造にあることを透過電子顕微鏡による結晶構造とドメイン構造の同時観察から明らかにしたものである。同時に応用上の観点からは、MPB における臨界現象を利用した特異な性質を有するペロブスカイト型材料開発する際に必要な構造制御を示すものであり、工学上も本研究の意義は大きい。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。